

УДК 546.41:226.04

**О. В. ТРЕТЬЯКОВ**, канд. техн. наук, доц.

Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова,  
ул. Маршала Бажанова, 17 г. Харків, 61002, Україна,  
[ovtr@mail.ru](mailto:ovtr@mail.ru)

## ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ПІДВИЩЕННЯ РІВНЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ОБ'ЄКТІВ ТЕПЛО- ТА ЕЛЕКТРОПОСТАЧАННЯ

Розроблена термодинамічна модель процесу гомогенної кристалізації з розчинів, яка дозволяє усунути протиріччя, що витікають з рівняння Оствальда – Фройндліха. Наведені результати показують, що це рівняння може бути застосовано не в усьому діапазоні розміру часток твердої фази, а тільки в обмеженій області  $r_0 < r < \infty$ . В області  $0 < r < r_0$  процес фазового переходу при гомогенній кристалізації з розчинів описується зовсім іншим рівнянням.

**Ключові слова:** гомогенна кристалізація, частка твердої фази, критичний розмір, пересичення розчину

### **Третьяков О. В. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОВЫШЕНИЯ УРОВНЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ОБЪЕКТОВ ТЕПЛО-И ЭЛЕКТРОСНАБЖЕНИЯ**

Разработана термодинамическая модель процесса гомогенной кристаллизации из растворов, которая позволяет устранить противоречия, вытекающие из уравнения Оствальда – Фройндлиха. Приведенные результаты показывают, что это уравнение применимо не во всем диапазоне размеров частиц твердой фазы, а только в ограниченной области  $r_0 < r < \infty$ . В области  $0 < r < r_0$  процесс фазового перехода при гомогенной кристаллизации из растворов описывается совершенно иным уравнением.

**Ключевые слова:** гомогенная кристаллизация, частица твердой фазы, критический размер, пересыщение раствора.

### **Tretyakov O. V. THEORETICAL BASES ENHANCE ENVIRONMENTALLY SAFE HEAT AND ELECTRICITY**

A thermodynamic model of homogeneous crystallization from solution, which allows the(c)tranit' contradictions arising from the equation of Ostwald-Frojnldliha. these results indicate that this equation is not in the range of sizes of particles of solid phase and only in a limited arear $r_0 r < \infty$ . In the field of $< < r 0 r_0$  the phase transition process in homogeneous crystallization from solution describes a very different equation.

**Keywords:** homogeneous crystallization, solid phase particle size, critical supersaturation

### **Вступ**

**Постановка проблеми.** Безпечність, надійність та економічність експлуатації сучасних теплових і атомних енергетичних установок визначається утворенням відкладень важкорозчинних сполук на теплопередаючих поверхнях відповідного обладнання. Утворення відкладень на тепло передаючих поверхнях паро-генеруючих агрегатів та іншого теплообмінного обладнання як результат процесу гомогенної кристалізації призводить до місцевого перегріву металу, в силу високого термічного опору останніх, і як наслідок до руйнування металу, що обумовлює аварії на цьому обладнанні. Крім того, утворення відкладень карбонату кальцію на тепло передаючих поверхнях пікових бойлерів, конденсаторів турбін та іншого теплообмінного обладнання ТЕС і АЕС у великій мірі визначає невірні втрати енергії та, як слідство, до необґрунтованому витраченню природних ресурсів, додатковому екологічному та енергетично-

му забрудненню довкілля і підвищенню вартості теплової та електричної енергії, що виробляється.

Для правильної організації водно-хімічних режимів різних систем теплових і атомних станцій, які б забезпечували безаварійну роботу теплообмінного обладнання, необхідна як достовірна оцінка накипи утворюючих властивостей теплоносіїв, так і надійний прогноз швидкості накипи утворення, та можливість управління цими процесами. До недавнього часу не відмічалось утворення ультрадисперсних систем з ознаками фази в умовах гомогенної кристалізації з розчинів при незначних пересиченнях розчину. Це вважалося неможливим тому, що розгляд таких систем проводили з позицій класичної термодинаміки, при яких виникають труднощі, що пов'язані з граничним переходом до малих систем. У цьому випадку енергія системи перестає бути лінійною однорідною функцією своїх змінних [1, 2],

з'являється додаткова ступень свободи – розмір часток або дисперсність.

**Аналіз останніх досягнень і публікацій.** Неадитивність термодинамічних функцій, яка обумовлена внеском границі розділу фаз, у межах гіббсової термодинаміки враховується введенням поверхневого натягу  $\sigma$ , який віднесено до, відповідним чином вибраної, розподіляючої поверхні. Тому при розгляді процесу гомогенної кристалізації з розчинів одним з основних рівнянь є рівняння Оствальда – Фройндліха, яке зв'язує розмір рівноважного зародку твердої фази з пересиченням розчину [3]:

$$r = \frac{2\sigma v_i}{RT \ln(C_i/C_0)}, \quad (1)$$

де  $r$  – розмір рівноважного зародку;

$\sigma$  – поверхневий натяг;

$v_i$  – мольний об'єм речовини, яка кристалізується;

$R$  – універсальна газова стала;

$T$  – температура;

$C_i/C_0$  – пересичення розчину по речовині, що кристалізується.

Висновок про неможливість утворення ультрадисперсних систем з наслідками фази при гомогенній кристалізації витікає з аналізу цього рівняння. З (1) витікає, що граничне пересичення розчину, яке відпові-

дає умовам  $r = 0$ , нескінченно, і тому його досягти неможливо. Цей висновок знаходиться у явних протиріччях як з загальними термодинамічними уявленнями про кінцевість метастабільної області, так і з експериментальними даними [4, 5], відповідно до яких фазовий перехід спостерігається при досягненні деякого кінцевого пересичення.

Проведені раніше дослідження різноманітних водневих розчинів важкорозчинних сполук в умовах гомогенної кристалізації при знятті дифузійних обмежень дозволили виявити наявність утворення ультрадисперсних систем з ознаками фази навіть при незначних пересиченнях розчинів [5]. Таким чином, мається явне протиріччя між теоретичними уявленнями процесу утворення ультрадисперсних систем в умовах гомогенної кристалізації з розчинів та експериментальними результатами дослідження таких систем.

Мета – обґрунтувати теоретичні основи підвищення рівня екологічної безпеки об'єктів тепло- та електропостачання за допомогою корегування підходу до опису процесу утворення ультрадисперсної твердої фази в умовах гомогенної кристалізації з розчинів.

### Результати досліджень та їх обговорення

Будемо уявляти весь об'єм розчину як сукупність великої кількості малих локальних об'ємів або макроосередків, у кожному з яких можливе утворення тільки одного центру кристалізації. Необхідно взяти до уваги, що процес нуклеації має випадковий, флуктуаційний характер [6], утворення усталеного зародку твердої фази можливо лише внаслідок випадкової флуктуації енергії макроосередку з рівнем, який перевищує величину енергетичного бар'єру фазового переходу.

Через те, що процес утворення центру кристалізації у макроосередку можливо уявити як такий, що протікає дискретно, колективно і, крім того, незалежно від інших макроосередків, тому кожний з них можна рахувати закритою системою.

Стосовно будь-якої багатоконпонентної відкритої системи поєднане формулювання I і II законів термодинаміки можна записати у такому вигляді [8]:

$$dU = TdS + \delta W + \sum_j Y_j dy_j + \sum_i \mu_i dm_i, \quad (2)$$

де  $U$  – повна енергія системи;

$T$  – температура;

$S$  – ентропія;

$\delta W$  – механічна енергія деформації;

$\sum Y_j dy_j$  – будь-яка інша робота, яка проводиться над системою зовнішніми тілами ( $Y_j$  – узагальнена сила,  $y_j$  – узагальнена зовнішня координата);

$\mu_i$  і  $m_i$  – повний хімічний потенціал і маса (кількість молей)  $i$ -го компоненту відповідно.

Загальний вираз для механічної роботи деформації  $\delta W$ , яка проводиться над системою має вигляд:

$$\delta W = - \iiint_{(V)} dV \sum_{i,k} P_{ik} \delta e_{ik}, \quad (3)$$

де  $P_{ik}$  і  $e_{ik}$  – компоненти тензорів тиску і деформації відповідно;

$V$  – об'єм системи.

Якщо підставити (3) у (2), то отримаємо загальне фундаментальне рівняння

$$dU = TdS - \iiint_{(V)} dV \sum_{i,k} P_{ik} \delta e_{ik} + \sum_j Y_j dy_j + \sum_i \mu_i dm_i. \quad (4)$$

Якщо застосувати вираз (3) до плоского шару товщиною  $\tau$  та площею  $A$ , неоднорідному у напрямку вісі  $Z$ , яка перпендикулярна шару, що перебуває у стані механічної рівноваги при відсутності зовнішнього поля, будемо мати:

$$\delta W = -P_N \delta V + \sigma \delta A, \quad (5)$$

де  $P_N$  – нормальна складова тензору тиску.

$$\sigma \equiv \int_0^\tau (P_N - P_\tau) dz, \quad (6)$$

де  $P_\tau$  – тангенціальна складова тензору тиску.

Для однорідної рідини  $P_N = P_\tau \equiv P$ ,  $\sigma = 0$

$$\delta W = -P \delta V. \quad (7)$$

Якщо використати вирази (5) та (6) у (4), отримаємо ряд частинних рівнянь для

плоского поверхневого шару або двофазної системи в цілому при наявності плоскої поверхні розриву

$$dU = TdS - P_N dV + \sigma dA + \sum_j Y_j dy_j + \sum_i \mu_i dm_i \quad (8)$$

та для однорідної системи

$$dU = TdS - P dV + \sum_j Y_j dy_j + \sum_i \mu_i dm_i. \quad (9)$$

Деформацію плоского поверхневого шару завжди можна уявити як всебічне стиснення або розтягнення однорідної системи з тим же об'ємом та одночасне стиснення або розтягнення деякої поверхні з натягом  $\sigma$ . У [3] переконливо показано, що це вірно і у випадку скривленого поверхневого шару: якщо уявити в його середині деяку розподіляючу поверхню з площею  $A$  та натягом  $\sigma$ , яка розподіляє поверхневий шар на дві частини з об'ємами  $V_\alpha$  і  $V_\beta$  (Рис. 1), то роботу деформації можна уявити у вигляді:

$$\delta W = -P^{(\alpha)} \delta V_\alpha - P^{(\beta)} \delta V_\beta + \sigma \delta A. \quad (10)$$

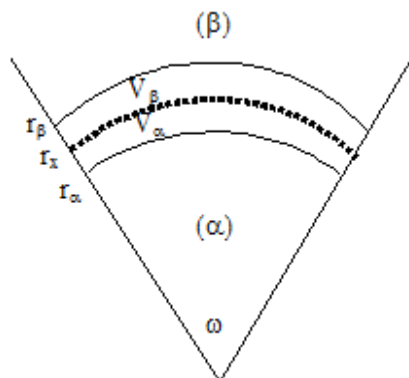


Рис. 1 – Схематичне зображення поверхні розриву при гомогенній кристалізації з розчинів

Як було показано рядом дослідників [3] поверхневий натяг скривленого поверхневого шару визначається неоднозначно: він залежить від положення (у даному випадку від радіусу) розподіляючої поверхні. У цьо-

му випадку частинне рівняння (4) для скривленого поверхневого шару або двофазної системи в цілому при наявності скривленої поверхні розриву, буде мати вигляд:

$$dU = TdS - P^{(\alpha)} dV_\alpha - P^{(\beta)} dV_\beta + \sigma_x dA_x + \left( \frac{d\sigma_x}{dr_x} \right)^* A_x dr_x + \sum_j Y_j dy_j + \sum_i \mu_i dm_i, \quad (11)$$

де індекс  $x$  показує, що величини  $r_x$  і  $\sigma_x$  відносяться до будь-якої довільно вибраної розподіляючої поверхні, а  $*$  показує, що похідна відноситься не до реального фізич-

ного процесу, а до уявного переміщення розподіляючої поверхні.

Якщо робота зовнішніх сил  $Y_j$  при тих змінах, що розглядаються, дорівнює нулю,

то рівняння (8), (9) і (11) приймають більш просту форму:

$$dU = TdS - P_N dV + \sigma dA + \sum_i \mu_i dm_i, \quad (12)$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dm_i, \quad (13)$$

$$dU = TdS - P^{(\alpha)} dV_\alpha - P^{(\beta)} dV_\beta + \sigma_x dA_x + \left( \frac{d\sigma_x}{dr_x} \right)^* A_x dr_x + \sum_i \mu_i dm_i. \quad (14)$$

де  $\mu_i$  – хімічний потенціал  $i$ -компонента.

Поверхня розриву виникає тільки тоді, коли є дві об'ємні фази, і не може знаходитися окремо від них. Поверхня розриву завжди знаходиться у полі фаз які прилягають, і, таким чином, у рівняннях повинна бути робота зовнішніх сил  $Y_j$ , зокрема, „вторинних хімічних потенціалів” [9], які показують залежність поверхневої енергії від маси об'ємних фаз. Але сувора теорія, яка враховує вторинні хімічні потенціали [9], приводить до висновку, що у випадку рівноваги ці величини зникають з термодинамічних рівнянь.

З рівняння (14) для скривленого поверхневого шару або двофазної системи в цілому при наявності скривленої поверхні розриву, можна отримати таке рівняння:

$$A_x d\sigma_x = -SdT + V_\alpha dP^{(\alpha)} + V_\beta dP^{(\beta)} - \sum_i m_i d\mu_i + \left( \frac{d\sigma_x}{dr_x} \right)^* A_x dr_x. \quad (15)$$

Для поверхні розриву усі диференціальні рівняння спрощуються, тому що в них відсутній член, який показує залежність поверхневого натягу від положення розподіляючої поверхні. Рівняння (14) і (15) приймають відповідно вигляд:

$$d\mu_i = -SdT + vdP - \sum_{j=1}^{n-1} x_j d\left( \frac{\partial g}{\partial x_j} \right) + d\left( \frac{\partial g}{\partial x_i} \right), \quad (i = 1, 2, \dots, n-1), \quad (21)$$

$$d\mu_n = -SdT + vdP - \sum_{j=1}^{n-1} x_j d\left( \frac{\partial g}{\partial x_j} \right),$$

отримаємо два незалежних рівняння:

$$ad\sigma = (S^{(\alpha)} - S^{(\sigma)})dT - (v^{(\alpha)} - v_\alpha^{(\sigma)})dP^{(\alpha)} + v_\beta^{(\sigma)}dP^{(\beta)} + \sum_{i=1}^{n-1} (x_i^{(\alpha)} - x_i^{(\sigma)})d\left( \frac{\partial g}{\partial x_i} \right)^{(\alpha)}, \quad (22)$$

$$dU = TdS - P^{(\alpha)}dV_\alpha - P^{(\beta)}dV_\beta + \sigma dA + \sum_{i=1}^n \mu_i dm_i, \quad (16)$$

$$Ad\sigma = -SdT + V_\alpha dP^{(\alpha)} + V_\beta dP^{(\beta)} - \sum_{i=1}^n m_i d\mu_i. \quad (17)$$

Для того, щоб отримати зв'язок між величинами  $T$ ,  $P^{(\alpha)}$ ,  $P^{(\beta)}$ ,  $\sigma$  та мольними частками, будемо виходити з рівняння (17), яке можна застосувати як до поверхневого шару, так і до двофазної системи в цілому. Віднесемо його спочатку до поверхневого шару, для чого поділимо рівняння (17) на масу поверхневого шару  $m^{(\sigma)}$ , і запишемо у такому вигляді:

$$ad\sigma = -S^{(\sigma)}dT + v_\alpha^{(\sigma)}dP^{(\alpha)} + v_\beta^{(\sigma)}dP^{(\beta)} - \sum_{i=1}^n x_i^{(\sigma)}d\mu_i, \quad (18)$$

де  $x_i$  – мольна частка  $i$ -го компонента, а величини  $v_\alpha^{(\sigma)}$  і  $v_\beta^{(\sigma)}$  визначаються співвідношеннями:

$$v_\alpha^{(\sigma)} \equiv \frac{V_\alpha^{(\sigma)}}{m^{(\sigma)}}, \quad v_\beta^{(\sigma)} \equiv \frac{V_\beta^{(\sigma)}}{m^{(\sigma)}}, \quad (19)$$

і є взаємодоповнюючими один одного частинами середнього мольного об'єму поверхневого шару

$$v_\alpha^{(\sigma)} + v_\beta^{(\sigma)} = v^{(\sigma)}. \quad (20)$$

Співвідношення між цими величинами таке, як і співвідношення між  $V_\alpha^{(\sigma)}$  і  $V_\beta^{(\sigma)}$ , визначається місцем знаходження розподіляючої поверхні.

Якщо віднести хімічні потенціали у рівнянні (18) по черзі до фаз  $(\alpha)$  і  $(\beta)$  та використати перетворення [10]:

$$ad\sigma = (S^{(\beta)} - S^{(\alpha)})dT + v_{\alpha}^{(\sigma)}dP^{(\alpha)} - (v^{(\beta)} - v_{\beta}^{(\sigma)})dP^{(\beta)} + \sum_{i=1}^{n-1} (x_i^{(\beta)} - x_i^{(\sigma)})d\left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right)^{(\beta)}. \quad (23)$$

Якщо зміни стану двофазної системи відбудуться при збереженні рівноваги, то повинна виконуватися рівність:

$$d\left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right)^{(\alpha)} = d\left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right)^{(\beta)} = d\left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right)^{(\sigma)} = d\left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right), \quad (24)$$

а диференціал частинної похідної термодинамічного потенціалу Гіббса по молярних частках у відповідності до [3] для об'ємних фаз:

$$ad\sigma = -S_{\alpha\sigma}dT + (v_{\alpha\sigma} - v_{\beta}^{(\sigma)})dP^{(\alpha)} + v_{\beta}^{(\sigma)}dP^{(\beta)} + \sum_{i,k=1}^{n-1} (x_i^{(\alpha)} - x_i^{(\sigma)})g_{ik}^{(\alpha)}dx_k^{(\alpha)}, \quad (26)$$

$$ad\sigma = (S_{\alpha\beta} - S_{\alpha\sigma})dT + (v_{\alpha\sigma} - v_{\alpha\beta} - v_{\beta}^{(\sigma)} + v^{(\beta)})dP^{(\alpha)} + (v_{\beta}^{(\sigma)} - v^{(\beta)})dP^{(\beta)} + \sum_{i,k=1}^{n-1} (x_i^{(\beta)} - x_i^{(\sigma)})g_{ik}^{(\alpha)}dx_k^{(\alpha)}, \quad (27)$$

де  $S_{\alpha\sigma}$ ,  $S_{\alpha\beta}$ ,  $v_{\alpha\sigma}$ ,  $v_{\alpha\beta}$  визначаються такими співвідношеннями:

$$S_{\alpha\beta} \equiv S^{(\beta)} - S^{(\alpha)} - \sum_{i=1}^{n-1} (x_i^{(\beta)} - x_i^{(\alpha)})\left(\frac{\partial S}{\partial x_i}\right)^{(\alpha)}, \quad (28)$$

$$S_{\alpha\sigma} \equiv S^{(\sigma)} - S^{(\alpha)} - \sum_{i=1}^{n-1} (x_i^{(\sigma)} - x_i^{(\alpha)})\left(\frac{\partial S}{\partial x_i}\right)^{(\alpha)}, \quad (29)$$

$$v_{\alpha\beta} \equiv v^{(\beta)} - v^{(\alpha)} - \sum_{i=1}^{n-1} (x_i^{(\beta)} - x_i^{(\alpha)})\left(\frac{\partial v}{\partial x_i}\right)^{(\alpha)}, \quad (30)$$

$$v_{\alpha\sigma} \equiv v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)} - \sum_{i=1}^{n-1} (x_i^{(\sigma)} - x_i^{(\alpha)})\left(\frac{\partial v}{\partial x_i}\right)^{(\alpha)}. \quad (31)$$

За фізичним змістом величина  $S_{\alpha\beta}$  є диференційний молярний ентропійний ефект, а  $TS_{\alpha\beta}$  - диференційна молярна теплота фазового переходу ( $\alpha$ )  $\rightarrow$  ( $\beta$ ), тобто зміна ентропії та відповідно теплового ефекту при утворенні одного молю фази ( $\beta$ ) з нескінченно великої кількості фази ( $\alpha$ ). Аналогічним чином визначається величина  $S_{\alpha\sigma}$ . Величини  $v_{\alpha\beta}$  і  $v_{\alpha\sigma}$  є диференційні молярні об'ємні ефекти для переходів ( $\alpha$ )  $\rightarrow$  ( $\beta$ ) і

$$S_{\alpha\beta} \left[ a + \frac{2}{r} \left( v_{\beta}^{(\sigma)} - \frac{S_{\alpha\sigma}}{S_{\alpha\beta}} v^{(\beta)} \right) \right] dT - v_{\alpha\beta} \left[ a + \frac{2}{r} \left( v_{\beta}^{(\sigma)} - \frac{v_{\alpha\sigma}}{v_{\alpha\beta}} v^{(\beta)} \right) \right] dP^{(\alpha)} - \frac{2\sigma v^{(\beta)} a}{r^2} dr + \sum_{i,k=1}^{n-1} \left[ (x_i^{(\beta)} - x_i^{(\alpha)}) \left( a + \frac{2}{r} v_{\beta}^{(\sigma)} \right) - \frac{2}{r} (x_i^{(\sigma)} - x_i^{(\alpha)}) v^{(\beta)} \right] g_{ik}^{(\alpha)} dx_k^{(\alpha)} = 0, \quad (34)$$

$$d\left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right) = -\frac{\partial S}{\partial x_i}dT + \frac{\partial v}{\partial x_i}dP + \sum_{k=1}^{n-1} g_{ik}dx_k, \quad (25)$$

відповідно до умов (24), величини  $\partial g/\partial x_i$ , які розташовані у правих частинах рівнянь (22) і (23), можна віднести до співіснуючих фаз або поверхневого шару. Спочатку віднесемо їх до фази ( $\alpha$ ) і за допомогою виразу (25) при  $P = P^{(\alpha)}$  та умов (20), отримаємо систему рівнянь:

( $\alpha$ )  $\rightarrow$  ( $\sigma$ ) відповідно. Якщо ми введемо в якості ще однієї змінної радіус скривлення, то для подальшого розгляду рівнянь (26) і (27) знадобиться ще рівняння, яке вперше було отримано Кондо [3] з фундаментальних рівнянь Гіббса. Воно описує залежність поверхневого натягу від радіуса, яке характеризується наявністю єдиного мінімуму поверхневого натягу при  $r_x = r_0$  і для цього частинного положення розподіляючої поверхні має вигляд

$$\frac{2\sigma_0}{r_0} = P^{(\alpha)} - P^{(\beta)}. \quad (32)$$

Це рівняння у диференційній формі має такий вигляд:

$$dP^{(\alpha)} = dP^{(\beta)} + \frac{2}{r}d\sigma - \frac{2\sigma}{r^2}dr. \quad (33)$$

З рівнянь (26), (27) та (33) шляхом виключення тих або інших величин можна отримати два основних термодинамічних рівняння, які характеризують двофазну рівновагу при наявності скривленої поверхні розриву:

$$S_{\alpha\beta} \left\{ a + \frac{2}{r} \left[ v_{\beta}^{(\sigma)} - v_{\alpha\beta} - \frac{S_{\alpha\sigma}}{S_{\alpha\beta}} (v_{\beta}^{(\beta)} - v_{\alpha\beta}) \right] \right\} dT - v_{\alpha\beta} \left[ a + \frac{2}{r} \left( v_{\beta}^{(\sigma)} - \frac{v_{\alpha\sigma}}{v_{\alpha\beta}} v_{\beta}^{(\beta)} \right) \right] dP^{(\beta)} - \frac{2\sigma(v_{\beta}^{(\beta)} - v_{\alpha\beta})}{r^2} dr + \sum_{i,k=1}^{n-1} \left\{ (x_i^{(\beta)} - x_i^{(\alpha)}) \left[ a + \frac{2}{r} (v_{\beta}^{(\sigma)} - v_{\alpha\sigma}) \right] - \frac{2}{r} (x_i^{(\sigma)} - x_i^{(\alpha)}) (v_{\beta}^{(\beta)} - v_{\alpha\beta}) \right\} g_{ik}^{(\alpha)} dx_k^{(\alpha)} = 0. \quad (35)$$

З рівнянь (34) і (35) легко можуть бути отримані співвідношення, які дають залежність між складом фази ( $\alpha$ ) та радіусом скривлення поверхні розриву при ізотермо-

$$\left( \frac{dx_1^{(\alpha)}}{dr} \right)_{T,P^{(\beta)}} = \frac{2\sigma(v_{\beta}^{(\beta)} - v_{\alpha\beta})a}{r^2 \left\{ (x_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)}) \left[ a + \frac{2}{r} (v_{\beta}^{(\sigma)} - v_{\alpha\sigma}) \right] - \frac{2}{r} (x_1^{(\sigma)} - x_1^{(\alpha)}) (v_{\beta}^{(\beta)} - v_{\alpha\beta}) \right\} g_{11}^{(\alpha)}}, \quad (36)$$

$$\left( \frac{dx_1^{(\beta)}}{dr} \right)_{T,P^{(\beta)}} = \frac{2\sigma v^{(\alpha)} a}{r^2 \left[ (x_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)}) \left( a - \frac{2}{r} v_{\alpha}^{(\sigma)} \right) - \frac{2}{r} (x_1^{(\sigma)} - x_1^{(\beta)}) v^{(\alpha)} \right] g_{11}^{(\beta)}}. \quad (37)$$

Рівняння (36) і (37) є суворими термодинамічними рівняннями, які характеризують залежність складу обох фаз від радіусу скривлення поверхні розриву при постійних температурі та тиску у рідкій фазі. Ці рівняння справедливі при будь-яких значеннях радіусу скривлення навіть при обертанні його у нуль.

Якщо радіус скривлення поверхні розриву дуже великий, рівняння (36) і (37) можуть бути записані відповідно у приблизному вигляді:

$$\left( \frac{dx_1^{(\alpha)}}{dr} \right)_{T,P^{(\beta)}} \approx \frac{2\sigma(v_{\beta}^{(\beta)} - v_{\alpha\beta})}{r^2 (x_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)}) g_{11}^{(\alpha)}}, \quad (38)$$

$$\left( \frac{dx_1^{(\beta)}}{dr} \right)_{T,P^{(\beta)}} \approx \frac{2\sigma v^{(\alpha)}}{r^2 (x_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)}) g_{11}^{(\beta)}}. \quad (39)$$

Рівняння (38), (39) легко можуть бути проінтегровані у тому випадку, якщо тверда фаза складається з чистого першого компонента, а рідина уявляє собою ідеальний розчин. Якщо підставити у рівняння (38)  $x_1^{(\beta)} = 1$ , а у рівняння (39)  $x_1^{(\alpha)} = 1$  і вираз для  $g_{11} = RT/[x_1(1-x_1)]$  та проінтегрувати їх при постійних  $\sigma$ ,  $v^{(\alpha)}$ ,  $v_{\alpha\beta}$  у межах від деякого критичного радіусу виникаючої частки твердої фази до нескінченності (плоска поверхня), та від  $x_1^{(\alpha)} = x_1^{(\alpha)}$  до  $x_1^{(\alpha)} = x_1^{0(\alpha)}$ , від  $x_1^{(\beta)} = x_1^{(\beta)}$  до  $x_1^{(\beta)} = x_1^{0(\beta)}$  - які відповідають розчинності сполуки, приходим до співвідношень:

$$\ln \left( \frac{x_1^{(\alpha)}}{x_1^{0(\alpha)}} \right)_{T,P^{(\beta)}} \approx \frac{2\sigma(v_{\beta}^{(\beta)} - v_{\alpha\beta})}{rRT}, \quad (40)$$

ізобаричних умовах. Для спрощення обмежимося розглядом бінарної системи. У цьому випадку ці співвідношення можна записати у такому вигляді:

$$\ln \left( \frac{x_1^{(\beta)}}{x_1^{0(\beta)}} \right)_{T,P^{(\beta)}} \approx \frac{2\sigma v^{(\alpha)}}{rRT}. \quad (41)$$

Рівняння (41) співпадає з рівнянням Оствальда-Фройндліха [11], яке застосовується часто для опису розчинності маленьких кристалів. З попереднього висновку ясно, що ця формула, як і формула (40), значно поступається рівнянням (38) і (39) як у точності, так і у загальності, хоча останні самі можуть бути застосовані лише в обмеженій області великих радіусів скривлення. Якщо виходити з рівнянь (40) і (41), отримаємо залежність складу твердої фази від складу розчину:

$$x_1^{(\alpha)} = x_1^{0(\alpha)} \left( \frac{x_1^{(\beta)}}{x_1^{0(\beta)}} \right)^{\frac{v_{\beta}^{(\beta)} - v_{\alpha\beta}}{v^{(\alpha)}}}. \quad (42)$$

Відповідно до умов (30) показник ступеню у (42) завжди неменше одиниці, таким чином, якщо у розчині є будь-яке пересичення, то вираз у дужках у (42) у ступеню неменше одиниці, також неменше одиниці, що забезпечує

$$x_1^{(\alpha)} \geq x_1^{0(\alpha)}. \quad (43)$$

Умови рівності досягаються тільки гіпотетично при наявності насиченого розчину без будь-якого пересичення, тобто відповідають граничній насиченості, коли ще не відбувається утворення первинного зародку.

Повернемось до рівнянь (36), (37) та проведемо аналіз того випадку, коли радіус скривлення поверхні розриву є дуже малим. Цей випадок відповідає з'явленню най-

менших зародків нової фази у розчині і являє великий практичний інтерес.

Розглянемо спочатку найбільш важливе рівняння (37). Будемо вважати, що система кінцева і поверхня натягу є сферою. Очевидно, при  $r \rightarrow 0$  об'єм частки поверхневого шару, який замкнений усередині сфери,  $V_\alpha^{(\sigma)}$ , як і поверхня сфери, прямує до нуля. Поверхневий натяг також прямує до нуля (як величина першого порядку малості відносно  $r$ ). У момент  $r = 0$  фаза ( $\beta$ ) переходить у стан граничного пересичення і досягає межі усталенності, а тому й величина  $g_{11}^{(\beta)}$  дорівнює нулю. Якщо стан  $r = 0$  відповідає повній гомогенізації системи, то повинна обернутися у нуль різниця  $x_1^{(\sigma)} - x_1^{(\beta)}$ . Таким чином, величини які входять до рівняння (37)  $\sigma$ ,  $a$ ,  $v_\alpha^{(\sigma)}$ ,  $g_{11}^{(\beta)}$  і можливо  $x_1^{(\sigma)} - x_1^{(\beta)}$  повинні прямувати до нуля разом з  $r$ .

Для кінцевої системи  $a$  і  $v_\alpha^{(\sigma)}$  прямують до нуля, як величини відповідно другого та третього порядку малості відносно  $r$ .

$$\left(\frac{dx_1^{(\alpha)}}{dr}\right)_{T,P^{(\beta)}} \approx \frac{4\pi\sigma r(v^{(\beta)} - v_{\alpha\beta})}{m^{(\sigma)}[(x_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)})(v^{(\sigma)} - v_{\alpha\sigma}) - (x_1^{(\sigma)} - x_1^{(\alpha)})(v^{(\beta)} - v_{\alpha\beta})]} g_{11}^{(\alpha)}. \quad (45)$$

Величини  $v^{(\beta)} - v_{\alpha\beta}$  і  $v^{(\sigma)} - v_{\alpha\sigma}$  можна уявити у вигляді:

$$v^{(\beta)} - v_{\alpha\beta} = v^{(\alpha)} + (x_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)}) \left(\frac{\partial v}{\partial x_1}\right)^{(\alpha)} \quad (46)$$

$$v^{(\sigma)} - v_{\alpha\sigma} = v^{(\alpha)} + (x_1^{(\sigma)} - x_1^{(\alpha)}) \left(\frac{\partial v}{\partial x_1}\right)^{(\alpha)}.$$

Якщо підставити вираз (46) у (45), отримаємо:

$$\left(\frac{dx_1^{(\alpha)}}{dr}\right)_{T,P^{(\beta)}} \approx \frac{4\pi\sigma r(v^{(\beta)} - v_{\alpha\beta})}{m^{(\sigma)}v^{(\alpha)}(x_1^{(\beta)} - x_1^{(\sigma)})g_{11}^{(\alpha)}}. \quad (47)$$

При значеннях  $r$  близьких до нуля, мікро неоднорідність ще не володіє властивостями фази і може розглядатися як така, що складається цілком з поверхневого шару  $x_1^{(\sigma)}$ . Зі збільшенням розміру неоднорідності усередині її розпочинається утворення нової фази, але вона дуже мала і її властивості поки що будуть визначатися поверхневим шаром.

Слід відзначити, що рівняння (47) виведено з припущення про надзвичайну малість радіусу скривлення поверхні розриву. З іншого боку, ліва частина цього рівняння має фізичне розуміння, якщо фаза ( $\alpha$ ) як така вже існує.

Про поведінку величин  $x_1^{(\sigma)} - x_1^{(\beta)}$  і  $g_{11}^{(\beta)}$  більше нічого невідомо. Але, можна бути впевненим, що різниця  $x_1^{(\sigma)} - x_1^{(\beta)}$  є величиною нижче третього порядку малості, так як у супротивному випадку знаменник правої частини (37) мав би порядок малості вище четвертого, і при третьому порядку малості чисельника – рівняння (37), це приводило б до нескінченно-великого зростання мольної частки  $x_1^{(\beta)}$  при  $r \rightarrow 0$ , що є абсурдним результатом. Тому потрібно прийняти, що при малих  $r$  перший доданок у квадратних дужках знаменника правої частини (37) за порядком малості перевищує другий і може бути відкинута. Рівняння (37) можна записати тоді у вигляді:

$$\left(\frac{dx_1^{(\beta)}}{dr}\right)_{T,P^{(\beta)}} \approx \frac{4\pi\sigma r}{m^{(\sigma)}(x_1^{(\beta)} - x_1^{(\sigma)})g_{11}^{(\beta)}}. \quad (44)$$

Рівняння (36) при малих  $r$  може бути записано у такому вигляді:

Тому, якщо інтегрувати рівняння (47) при  $x_1^{(\beta)}=1$ ,  $x_1^{(\sigma)}=x_1^{(\alpha)}$ , а рівняння (44) при  $x_1^{(\sigma)}=1$  та постійності  $v^{(\alpha)}$ ,  $v^{(\beta)}$ ,  $v_{\alpha\beta}$ ,  $m^{(\sigma)}$  у межах від  $r = r_0 \rightarrow 0$ ,  $x_1^{(\alpha)}=x_1^{0(\alpha)}$  до  $r = r$ ,  $x_1^{(\alpha)}=x_1^{(\alpha)}$ ,  $x_1^{(\beta)}=x_1^{(\beta)}$ , отримаємо:

$$\ln\left(\frac{x_1^{(\alpha)}}{x_1^{0(\alpha)}}\right)_{T,P^{(\beta)}} = \frac{2\pi\sigma(v^{(\beta)} - v_{\alpha\beta})}{m^{(\sigma)}v^{(\alpha)}RT}(r - r_0)^2, \quad (48)$$

$$\ln\left(\frac{x_1^{(\beta)}}{x_1^{0(\beta)}}\right)_{T,P^{(\beta)}} = \frac{2\pi\sigma}{m^{(\sigma)}RT}(r - r_0)^2. \quad (49)$$

З рівнянь (48), (49) легко отримаємо залежність складу твердої фази від складу пересиченої по речовині рідини ідентичну рівнянню (42), з усіма висновками, які відображені раніше.

Аналіз термодинамічних рівнянь, який був проведений, підтверджує постулат Веймарна про те, що на кривій залежності розміру частки твердої фази, яка зароджується, від концентрації осаджувателів повинен бути максимум [12]. Положення максимуму може бути визначено з умов перетину кривих, які описуються рівняннями (41) і (49) (Рис.2).

Слід відзначити той факт, що в усьому діапазоні розмірів часток твердої фази, які

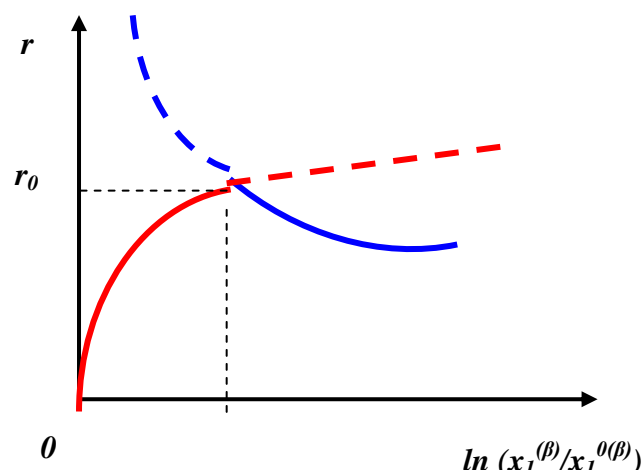


Рис. 2 – Залежність розміру рівноважного зародку твердої фази від пересичення розчину при гомогенній кристалізації

зароджуються, від граничного розміру ( $r_0 \rightarrow 0$ ) до нескінченності (плоска поверхня) незалежно від того, які рівняння описують процес гомогенної кристалізації (40), (41) або (48), (49), залежність концентрації твердої фази від пересичення розчину описується рівнянням (42), а значення показників ступеню визнача-

ється співвідношенням мольних об'ємів поверхневих шарів, які зіткаються.

Запропонований теоретичний підхід до утворення ультрадисперсних систем при гомогенній кристалізації з розчинів підтверджується результатами дослідження цього процесу для таких речовин як сульфат кальцію, сульфат барію, оксалат барію [13].

### Висновки

Отримані теоретичні результати та їх практичне підтвердження створюють теоретичну основу управління процесом гомогенної кристалізації в умовах експлуатації теплообмінного обладнання ТЕС та АЕС,

що забезпечує підвищення екологічної безпеки цих об'єктів та зменшує антропогенне навантаження на довкілля внаслідок їх експлуатації.

### Література

1. Тананаев И. В. Успехи физикохимии энергонасыщенных сред / И. В. Тананаев, В. Б. Федоров, Е. Г. Калашников. // Успехи химии. – 1987. – т. 56. – вып. 2. – С. 193 – 215.
2. Hill T. L. Thermodynamics of Small Systems / Ed. By Benjamin W. A. N. Y.: Ins. Publ., Pt I, 1963; Pt II, 1964.
3. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. / А. И. Русанов. –Л.: Химия, 1967. – 388 с.
4. Синежук Б. Д. Влияние физических полей на кристаллизацию и накипеобразование сульфата кальция/ Б. Д. Синежук, Т. Я. Федорук, С. В. Малько. // Химия и технология воды. – 1987. – т. 9. – № 5. – С. 407 – 410.
5. Третьяков О. В. Уравнение Оствальда-Фройндлиха и описание гомогенной кристаллизации в растворах с малым пересыщением / О. В. Третьяков, В. Г. Крицкий. // Изв. ВУЗ. Химия и химическая технология. – 1989. – т. 32. – вып. 10. – С. 48 – 53.
6. Кафаров В. В. Системный анализ процессов химической технологии. Процессы массовой кристаллизации из растворов и газовой фазы. / В. В.

- Кафаров, И. Н. Дорохов, Э. М. Кольцова. – М.: Наука, 1983. – 367с.
  7. Рубцов С. А. Энтропийный метод моделирования процессов массовой кристаллизации/ С. А. Рубцов, Г. Г. Вилков, В. А. Фалин. // ЖПХ.– 1987. – т. 60.– № 10. –с. 2246 – 2251.
  8. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. / А. Адамсон. – М.: Мир, 1979. – 568с.
  9. Defay R., Prigogine I. Tension superficielle et adsorption. Liege. 1951. – 246p.
  10. Сторонкин А. В. Об условиях термодинамического равновесия многокомпонентных систем. / А. В. Сторонкин– Л.:Изд. ЛГУ. 1948. – 234с.
  11. Эпштейн П. С. Курс термодинамики. / П. С. Эпштейн– М.: Госхимиздат, 1948. – 256с.
  12. Лайтинен Г. А. Химический анализ./ Г. А. Лайтинен, В. Е. Харрис – М: Химия, 1979. – 624с.
  13. Третьяков О. В. Закономерности гомогенной кристаллизации из растворов / О. В. Третьяков, В. Г. Крицкий. // Украинский химический журнал. – 1990. – т. 56. – № 6. – С. 567 – 571.
  14. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций./ Б. Дельмон – М.: Мир, 1972. – 598с.
- Надійшла до редколегії 4.04.2014



